钐离子掺杂不同基质发光材料发光原理及性能的研究

（1 中国科学院高能物理研究所核辐射与核能技术重点实验室 北京市石景山区玉泉路 19 号乙 100049；2 郑州大学物理工程学院，郑州 450001）

摘要：稀土三价钐离子掺杂不同基质发光材料由于在照明、显示器件、激光等许多领域都具有广泛的应用前景而受到广泛关注并得到深入研究。本文介绍了三价钐离子的能级结构、荧光物质发光性能的影响因素及三价钐离子掺杂不同基质发光材料的发光机理和发光性能，提出了稀土荧光物质在户外领域应用时存在的问题及解决问题的途径，对荧光物质/聚合物复合材料的发展方向进行了展望。认为制备工艺简单、成本低、化学性能稳定、转光效率高的荧光物质/聚合物复合材料兼备聚合物和荧光物质二者的优点，作为一种新型的功能复合材料具有较大的市场前景。

关键词：Sm^{3+}离子；不同基质；发光性能；研究现状

Investigation of luminescent mechanism and properties of Sm-doped different matrix phosphor

Abstract: Because of their widespread applications on light, display devices, laser and other fields, Sm^{3+}-doped different matrix luminescence materials have been widely concerned and fully researched. The energy level structure, impact factors, luminescent mechanism and luminescent properties were systematically introduced. The existing problems and their solutions were presented for rare-earth phosphor applying in outdoor, furthermore, the researches and applications in phosphor-polymer composites were prospected. It is thought that the phosphor-polymer composite combines the advantages of phosphor and polymer into systems with superior processing, low-cost, chemical stability and unique luminescent properties, which as a new kind of functional material has big market potentials.

Key words: Sm^{3+}；different matrix；luminescence；research status

稀土发光材料具有发光谱带窄，色纯度高，转换效率高等优异性能及种类繁多，在照明、显示器件、激光电视等许多领域都具有广泛的应用前景[1-3]。因此，稀土离子掺杂材料的发光特性近年来受到广泛的关注。由于稀土元素三价离子具有丰富的能级，其 4f 电子轨道具有独特的电子结构和多样化的跃迁模式，可以在不同的能级之间跃迁，往往能大大提高发光材料的光学性能。例如，Sm^{3+} 由于具有丰富的能级和高发光效率，且其激发和发射均属 4f-4f 电偶极跃迁，在紫外光激发下具有很好的红光发射，因此，作为发光领域中很有应用潜力的激活剂，正在受到广泛和深入的研究。稀土离子在不同的基质中具有不同的发光性能，据我所知，针对 Sm^{3+} 离子掺杂不同发光材料的发光原理和发光性能的研究概述尚

未有报道。本文对近年来国内外对 Sm^{3+} 离子掺杂不同基质发光原理和发光性能的研究进行了简单的概述，希望有利于 Sm^{3+} 在发光材料中的发展。

1 三价钐离子的能级结构及辐射跃迁

1.1 三价钐离子的能级结构

稀土元素的电子能级和其他元素相比，有其明显的独特性。在稀土元素中，存在十分强的自旋轨道耦合，其耦合系数通常在 $1000cm^{-1}$ 以上。稀土离子的能级复杂，4f 电子在 f-f 组态之间就有 1639 个跃迁能级，能级对之间的可能跃迁数高达约 200000 个，可观察到的谱线高达 30000 多条，再加上 f-d 组态之间存在的跃迁等，则数目就更多，使稀土化合物具有丰富的吸收和发射光谱。其中，稀土 Sm^{3+}由于具有丰富的能级和高发光效率，作为发光领域中很有应用潜力的激活剂，正在受到广泛和深入的研究。钐的特征价态为+3, 当形成正三价离子时，由于 4f 层上电子能量高于 5s, 5p 层，因此当离子吸收能量时总是优先失去最外层两个 6s 电子和一个 4f 电子, 其电子组态是[Xe]$4f^5$。由于外层 5s 和 5p 已填满，其对 $4f^5$ 电子的屏蔽使自旋−轨道的相互作用大于晶场对 4f 层电子的微扰作用，这就使研究稀土离子光学性质时主要是描述 4f 轨道上电子运动状态。

1.2 三价钐离子的辐射跃迁

Sm^{3+} 的吸收和发射光谱源自内层的 4f-4f 电偶极跃迁，根据宇称选择定则，同一层内的电偶极跃迁是禁戒的，由于 4f 组态与宇称相反的组态发生混合，或对称性偏离反演中心，使原是禁阻 f-f 跃迁变为允许的。作为分立发光中心，Sm^{3+} 的 f-f 跃迁具有发射光谱呈线状、基质对发光颜色改变不大、温度猝灭小、谱线丰富等特性。根据洪特规则，$4f^5$ 电子的基态应为 ^6H，自旋−轨道相互作用使 ^6H 项分裂为 4 个态，即 J =5/2，7/2，9/2，11/2，且 $^6H_{5/2}$,$^6H_{7/2}$,$^6H_{9/2}$ 和 $^6H_{11/2}$, 能量依次递增。Sm^{3+} 的能级跃迁如图 1 所示[4-5]。另外，钐离子除了 Sm^{3+} 的 f-f 跃迁外，还有 Sm^{2+} 的 f-d 的宽带电子跃迁，能级跃迁一般位于真空紫外光谱区内，观测难度较大。

Sm^{3+}离子是很有效的激活剂，其激发和发射均属于 4f-4f 电偶极跃迁，在紫外光激发下有很强的可见荧光，且 Sm^{3+}离子也具有很好的上转换发光特性，在许多发光材料中起着十分重要的作用。Sm^{3+}的能级相当丰富，利用其设计新型光学功能材料的潜力很大。

在 Sm^{3+}掺杂 SnO_2 纳米微粒中[6]，Sm^{3+}为激活离子，Sm^{3+}的掺入引起基质点阵中晶格畸变，构成发光中心，Sm^{3+}加入量对发光有很大的影响。

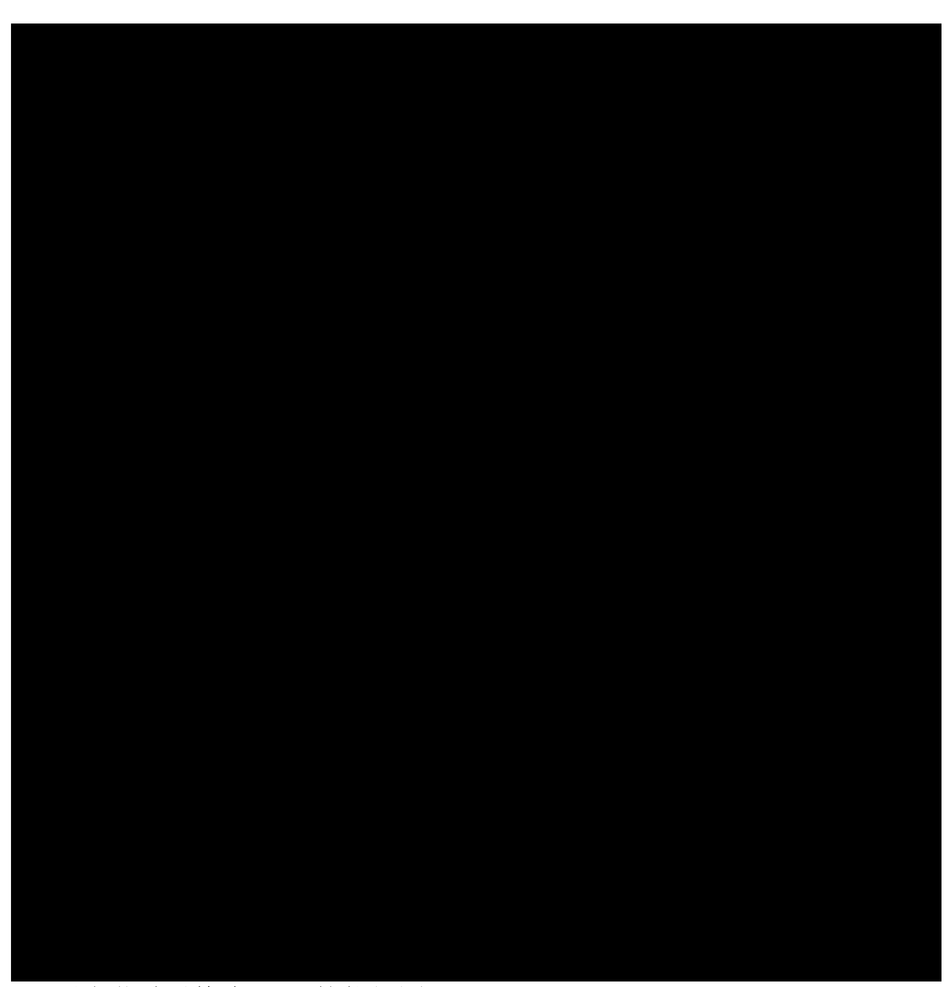


图 1.　无水芒硝晶格中 Sm^{3+}的能级图.

Figure 1. Schematic energy level of Sm^{3+} in the thenardite lattice.

2 荧光物质发光性能的影响因素

2.1 发光中心浓度对荧光物质发光性能的影响

增加激活剂浓度可有效的提高荧光体的发光效率和强度，但当激活剂浓度增加到一个临界值时，由于离子浓度过高，发光中心间距离缩短，发光中心间相互作用增强，产生了不同形式的能量转移[7-8]，或者由于电偶极–电偶极[9]、电偶极–电四级[10]、电四级–电四级相互作用，致发光效率和发光强度随激活剂浓度的增加而下降，即出现浓度猝灭的现象。

2.2 温度对荧光物质发光性能的影响

荧光物质的发光在一定程度上也会受到温度的影响，例如，在温度升高的过程中，激发态的电子通过向低或高能级无辐射跃迁会导致发光强度随温度的变化而有所差异。樊国栋等[11] 研究了不同温度下 $SrAl_2O_4$：Eu^{2+}，Dy^{3+}，Pr^{3+} 样品的发射光谱，随着温度的升高，其发射光谱强度明显减弱，常温下强度最大。由此可知，温度对其发光性能有较大的影响，

2.3 高压对荧光物质发光性能的影响

高压对荧光体发光性能有重要的影响，通过利用物理方法来调整基质晶胞常数和离子间的键长及相变等晶体结构常数方法，来影响荧光体的光谱学性能。例如，刘晓旸[12]等研究了高压对 Eu 稀土发光材料荧光光谱的影响，实验结果表明，压力对 Eu 离子的荧光光谱结构的影响，尤其是对 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁强度比的影响十分显著。

2.4 辐照对荧光物质发光性能的影响

高能辐照一方面能使物质结构发生变化，产生新的吸收带，降低物质的透过率；另一方面，辐照还能使三价稀土离子还原成相应的二价稀土离子，导致荧光物质的发射光谱发生变化。2001 年，Qiu jianrong[13] 在硼铝酸钠玻璃中掺杂 Sm^{3+} 离子，经 γ 射线辐照后，Sm^{3+}成功地转化成了 Sm^{2+}。同样，盛于邦[14]等人通过研究伽马辐照对掺镱硅酸盐玻璃光学性能的影响，得出部分三价 Yb^{3+}离子通过俘获辐照过程中电离的自由电子而转变成了 Yb^{2+}。经辐照后，荧光物质的发光强度随辐照种类和辐照剂量的不同而有所变化[15]。

2.5 基质材料对荧光物质发光性能的影响

稀土发光材料由基质和激活剂两部分组成。基质材料一般不构成激光能级，但能为激活离子提供合适的晶体场，使其产生合适的发射，不同的基质具有不同的物理、化学、机械性能等，对材料的发光性能有很大的影响。

除了上述主要因素外，材料的制备条件、杂质等都会影响到荧光物质的发光强度、发光效率等。

3 钐离子掺杂基质材料的种类

3.1 氧化物材料体系

氧化物基质材料因制备工艺简单，环境条件要求低，具有较低的声子能量，化学稳定性高等优点得到了广泛的关注。Sm^{3+}离子掺杂氧化物基质发光材料研究相当多，从化合物组成来分析大体有以下类型。

用溶胶-凝胶法制备的掺杂Sm^{3+} 的SnO_2纳米微粒[6]在紫外光（激发波长为369nm）激发下，可观测到很强的Sm^{3+} 特征发射，其发射峰位置分别位于560、602和650 nm处，分别对应着Sm^{3+} 的$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 和 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$的能级跃迁，其中以$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ 跃迁的光谱强度最大。随着Sm^{3+} 掺杂浓度的增加，发光强度均有不同程度的增加。XRD结果表明Sm^{3+} 代替Sn^{2+} 以异质同相方式进入了基质晶格SnO_2中，Sm^{3+} 掺杂没有改变样品的相结构，只是对样品的结晶度产生了影响。对掺Sm^{3+}/Eu^{3+} 或共掺Lu_2O_3[16]的研究发现，Sm^{3+} 激活的Lu_2O_3: Sm^{3+}荧光材料的激发光谱谱线丰富，在606 nm发射波长下, 激发光谱带位于345 nm, 362 nm, 377 nm, 405 nm,421 nm,463 nm,476 nm,490 nm分别对应于Sm^{3+}中$^6H_{5/2}\rightarrow{}^3H_{7/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4D_{3/2}$, $^4G_{7/2}$, $^6P_{5/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{9/2}$电子转移, 在蓝光405 nm激发下，产生强烈的橙红色光。Sm^{3+} 和Eu^{3+}共同掺杂Lu_2O_3时，Sm^{3+}在Eu^{3+}激活Lu_2O_3荧光物质时作为敏化剂。同样，E. De la Rosa[17]等人用此方法制得了ZrO_2:Sm^{3+}荧光物质，研究了Sm^{3+}浓度对下转换ZrO_2:Sm^{3+}荧光物质的晶体结构和发光性能的影响。由未掺杂和掺杂Sm^{3+}的纳米荧光物质的发射光谱可得，在320 nm激发波长的激发下，发生如下Sm^{3+} 光转移 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$ (562, 569, 579 nm), $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ (599, 607, 614, 619 nm) 和 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ (648, 657, 665, 673 nm)，每一个带的分裂归因于$^4G_{5/2}$的能级劈裂。在紫外和红外光的激发下ZrO_2:Sm^{3+} 实现了强可见发射光的转换。在晶体管发光、显示屏、新一代电视屏幕上得到广泛应用。

3.2 铝酸盐材料体系

铝酸盐体系是一类重要的发光基质，具有在可见光区光学透明，且耐热、耐高温、耐腐蚀，化学性能稳定，发光效率高、安全无辐射等优点。在铝酸盐体系中，钇铝石榴石和碱土铝酸盐是被研究的最广泛的发光基质材料。但是，碱土铝酸盐的耐水性较差，易水化结硬引起发光效率衰退，使其应用受到较多局限。

周永辉等[18]用固相法、柠檬酸盐凝胶法、共沉淀法三种方法合成了$Y_3Al_5O_{12}$:Sm等稀土荧光物质， XRD结果表明，由于Sm^{3+}和Y^{3+}具有相同的价态（+3）和相似的离子半径，Sm^{3+} 很好的取代了$Y_3Al_5O_{12}$:Sm 样品中Y^{3+} 的位置且没有改变原有基质的晶格结构。同时，他们研究了三种方法合成的$Y_3Al_5O_{12}$:Sm荧光物质的发光特性，由荧光物质的激发光谱和发射光谱可得：它的激发光谱包括 $^6H_{5/2}$–$^4K_{17/2}$ (349 nm), $^6H_{5/2}$–(^{4}D, ^{6}P)$_{15/2}$ (365 nm), $^6H_{5/2}$–$^4L_{17/2}$ (379 nm), $^6H_{5/2}$–$^4K_{11/2}$ (408 nm, 最强), $^6H_{5/2}$–$^4M_{19/2}$ (421 nm) 和 $^6H_{5/2}$–$^4I_{13/2}$ (468 nm)等。在408 nm激发波长的激发下，产生的发射光谱在567 nm ($^4G_{5/2}$–$^6H_{5/2}$), 618 nm ($^4G_{5/2}$–$^6H_{7/2}$, 最强) 和652 nm ($^4G_{5/2}$–$^6H_{9/2}$)。三种不同方法合成的$Y_3Al_5O_{12}$:Sm荧光物质的激发光谱和发射光谱的峰位置相同，但峰强度不同，这表明不同的合成方法并没有改变发光中心的发光峰位，但对Sm^{3+}的发射强度有一定的影响。

XIN-YOU ZHANG 等[19]用自蔓延燃烧合成法第一次成功的合成了$CaAl_2O_4$: Sm^{3+} 荧光物质, 并研究了$CaAl_2O_4$: Sm^{3+} 荧光物质的合成, 形貌, 红外及发光特性。荧光物质的发射光谱显示发射峰主要位于568 nm,603 nm,655 nm和715 nm，分别对应于Sm^{3+} 的$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_J$ (J = 5/2, 7/2, 9/2,11/2)的跃迁，并解释了Sm^{3+} 辐射跃迁中部分跃迁的跃迁形式，例如$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$的跃迁形式主要是电偶极跃迁，允许磁偶极跃迁的发生，$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$的跃迁形式是电偶极子占优势，磁偶极子被禁止等。

3.3 硅酸盐材料体系

由于其优异的物理和化学性质，硅酸盐也是一类重要的发光基质材料。它们在真空紫外、紫外、阴极射线，X-射线的激发下具有很好的发光性能。以硅酸盐为基质的一些荧光粉在真空紫外光激发的等离子平板显示，无汞照明光源等新兴领域有潜在的应用价值。硅酸盐和其他基质（如氧化物、硫化物、铝酸盐等）相比，具有耐酸、耐碱、耐水以及很好的化学稳定性和热稳定性，而且硅酸盐种类丰富，给基质的选取提供了很大的空间。

魏新姣，杨中民等[20]用高温熔融方法熔制了 Sm^{3+} 掺杂硼硅酸盐玻璃。对制得的玻璃进行耐酸性及发光性能测试，在 402nm 紫外氙灯激发下，Sm^{3+} 掺杂硼硅酸盐玻璃在可见光范围内主要出现 3 个荧光峰，峰值波长为：568，601，647nm，分别对应于 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$，$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$，$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 跃迁，因此，Sm^{3+} 可以作为日光转换材料的有效激活离子。黄立辉等[21]用高温固相反应法合成了掺钐的镉铝硅酸盐玻璃，除了测量样品的发射光谱和激发光谱外，还对该玻璃的紫外至近红外光学光谱性质进行了研究。该玻璃除了呈现出较强的发射峰之外，在 488 nm Ar 离子激光激发下，在 1202.5，1293.5 及 957.5 nm 处有强的近红外发射。这些表明它很有实用价值，为探索新的光学玻璃和光电子材料提供线索。Jin-jun Cai 等[22]人用高温固相反应法合成了 Sm^{3+}掺杂 Ca_2SiO_4 红色荧光物质，研究了 Na^+ 和 Sm^{3+}掺杂浓度对荧光物质的晶体结构及发光性能的影响。同样，在 405 nm 光激发下，位于 564 nm，601 nm 和 648 nm 的红橙色区域出现了发射峰，分别对应于 Sm^{3+} 的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$，$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$，$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ 跃迁。探测了 601 nm 处的发射峰强度随 Sm^{3+} 浓度变化趋势，找出 Sm^{3+} 的最佳掺杂浓度，解释了出现浓度猝灭的原因。

4 稀土 Sm^{3+}离子取代不同价态碱土金属时荧光物质的发光机理

不同的基质，晶体结构不同，稀土离子取代碱土金属后所受的晶体场的作用力就不一样。如果稀土离子与被替代的碱土金属的半径比较接近，价态相同，则当稀土离子取代碱土金属时，对晶体结构的影响不大；如果离子半径相差较大，当稀土离子取代他们时，受离子半径的影响，使其晶体结构发生畸变，则稀土离子所受的作用力也随之发生了变化，致使发射波长也发生变化。例如，在有些材料中，当用三价稀土离子置换二价阳离子时，因价态数不同，显然要在三价稀土离子近边产生一些缺陷。由于可能产生的缺陷可以有好几种，三价稀土离子在晶格中占据的位置就会有好几种对称性，从而使可能发生的跃迁要比仅有一种位置时多。

Sm^{3+}作为无机物晶格的激活剂，由于$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_J$ (J =5/2,7/2,9/2,11/2)的转化而发出橙红色的光。关于Sm^{3+}掺杂荧光物质的发光原理目前研究很少，然而巨正花等[23]结合稀土离子替换基质离子时的电荷补偿途径对三价钐离子掺杂荧光物质的发光原理做简单的解释。

在Ca_2SnO_4:Sm^{3+}荧光物质中，Sm^{3+} 在替代Ca^{2+}晶格时，由于电荷是非平衡取代的，因此基质晶体中过剩的正电荷必须得到补偿，一般通过电子补偿和缺陷补偿两种类型来保持整个物质的电荷中性。

电子补偿可以通过以下反应式来实现：

$$Sm_{Ca} \leftrightarrow Sm_{Ca}\cdot + e' \qquad (1)$$

Sm^{3+} 进入Ca_2SnO_4晶体中置换Ca^{2+}，与这个位置应有的正电荷相比，多出1个有效正电荷，因此，它需要一个电子来维持系统的电荷中性。一些Sn^{4+}离子捕获上述方程中释放的电子，转化为Sn^{2+}和Sn^{3+}，这两种离子形成结构缺陷扮演空穴陷阱的作用。另一个途径是缺陷补偿，缺陷方程可以表示如下：

$$3Ca^{2+} + 2Sm^{3+} \rightarrow V''_{Ca} + 2Sm_{Ca}\cdot \qquad (2)$$

Sm^{3+} 取代3个Ca^{2+}而达到电荷平衡，从而产生2个$Sm_{Ca}\cdot$正缺陷以及一个V''_{Ca}负缺陷。Sm^{3+}在取代不等价的碱土离子时容易导致空穴的生成。

图 2 给出了 Ca_2SnO_4:Sm 荧光物质发光原理图，荧光物质 Ca_2SnO_4:Sm^{3+}发光机理可以做以下简单解释：由于不等价取代，三价 Sm^{3+}取代二价 Ca^{2+}而产生的负缺陷 V''_{Ca}及 Sn^{4+}离子捕获自由电子而转化的 Sn^{2+}和 Sn^{3+}很可能作为空穴陷阱中心，然而正缺陷 $Sm_{Ca}\cdot$可能作为电子陷阱中心。此时，Sm^{3+}既要引入合适的陷阱, 又要做发光中心。Sm^{3+}离子基态处于略高于价带的位置并与自捕获激子(即定域的电子-空穴对)的位置平行. STE 是一种激发电子的能量状态，作为一个能量存储系统，它可以通过自发辐射形式释放出一部分能量，还有部分能量以共振传递的方式传递给 Sm^{3+}离子发光。在紫外光激发下（1），自捕获激子的大部分激发能以共振传递的方式由主基直接传递到发光中心（Sm^{3+}），Sm^{3+}以其独特的发光能级结构发出橙红色的光（2）。然而，一些缺陷捕获一部分电子和空穴，并储存一部分激发能而不是直接返回到基态（3）。其次，被缺陷中心所捕获的空穴和电子在热扰动下进行复合，释放出的能量传递给三价稀土离子，电子从基态被激发到激发态，最终导致三价 Sm^{3+}稀土离子的特征发射（4）。在适当的温度下，借助热激发的作用，激子从诱捕中心释放出来通过主基将能量转移给 Sm^{3+}离子，经过重组，产生 Sm^{3+}的特征发射。

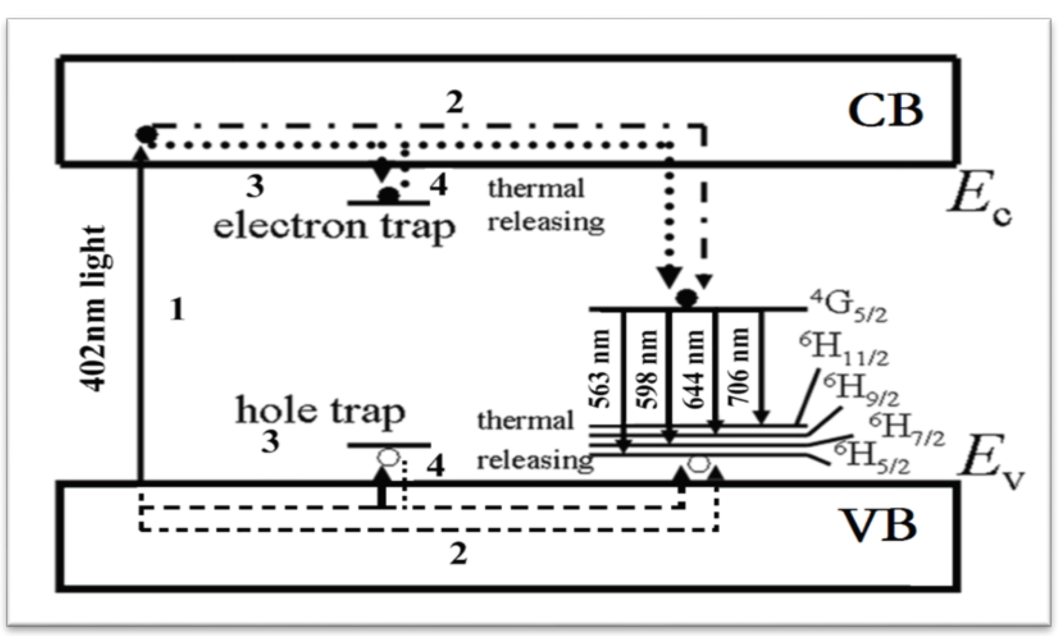


图 2. Ca_2SnO_4:Sm 荧光物质发光原理图

Figure 2.The schematic graph of phosphorescence mechanism for $Ca_2SnO_4:Sm^{3+}$.

与此类似，在 Na_2SO_4: Sm^{3+} 荧光物质中[24-25]，Sm^{3+}在替代 Na^+晶格时，也会通过电子补偿和缺陷补偿两种类型来保持整个物质的电荷中性。

电子补偿通过以下反应式来实现：

$$Sm_{Na} \leftrightarrow Sm_{Na}^{□} + 2e^{'}.$$

其中，用符号e′表示电子，上标“□”表示两个单位的正有效电荷，上标“′”表示1个单位负有效电荷，Sm_{Na} 表示Sm^{3+}处于Na^+的位置上。Sm^{3+}进入Na_2SO_4晶体中置换Na^+，与这个位置应有的正电荷相比，多出2个有效正电荷，写成$Sm_{Na}^{□}$，因此，它需要两个电子来维持系统的电荷中性。一些S^{6+}离子捕获上述方程中释放的电子，转化为S^{4+}，这种离子形成结构缺陷扮演空穴陷阱的作用。

另一个途径是空位补偿，缺陷方程可以表示如下：

$$3Na^{+} + Sm^{3+} \rightarrow 2V'_{Na} + Sm_{Na}^{□}.$$

由于 Sm^{3+} 离子与 Na^+离子相似的离子半径，一个 Sm^{3+}将要取代一个 Na^+的位置，同时产生两个带单位负有效电荷的 Na^+空位。

如果 Sm^{3+}离子与被替代的碱土金属离子（Y^{3+}）的半径比较接近，价态相同，则当 Sm^{3+}离子取代碱土金属离子时，对晶体结构的影响不大。

5 存在问题及展望

稀土发光材料由于其合成简单、成本低和发光性能优异一直受到广泛的关注，然而，稀土有机荧光物质存在稳定性差的问题，受到外界环境因素的影响将导致发光性能的降低，限制了稀土发光材料在户外的广泛应用。高分子材料具有稳定性好、来源广、成型加工容易等特点，如果将稀土荧光物质颗粒引入高分子聚合物基质中就可以制成发光性能优良的聚合物基稀土荧光物质复合材料。聚合物基荧光物质复合材料既具有聚合物成型工艺简单、化学性能稳定等优点，又具有荧光物质成本低、发光性能优异等优点，扩大了稀土荧光物质在光转换光学器件，发射器、发光二极管及其他户外器件的应用领域，作为一种新型功能复合材料，将受到人们的广泛关注和研究。

参考文献：

[1] 谢国亚，张友．稀土发光材料的发光机理及其应用[J]．压电与声光, 2012, 34(1):110-113.

[2] 李晓丽，张忠义,稀土发光材料在节能照明领域中的发展概况[J]．稀土,2008, 29(2): 69-71.

[3] 李欣.用于激光电视纳米发光粉的研究[J].长春理工大学学报, 2012,35(4):133-136.

[4] G.H.Dieke，H.M.Crosswhite. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths [J].Applied Optics,1963, 2(7):675-686.

[5] Aierken Sidike, Rahman Abu Zayed Mohammad Saliqur,etal. Photoluminescence spectra of thenardite Na_2SO_4 activated with rare-earth ions, Ce^{3+}, Sm^{3+},Tb^{3+}, Dy^{3+} and Tm^{3+} [J].Journal of Luminescence,2011,(131):1840-1847.

[6] 吴连超，倪亚茹，陆春华，许仲梓. Sm^{3+}掺杂 SnO_2 半导体的制备及其光学特性[J].科技通报，2011，27(3):394-397.

[7] Zhang Qiuhong, Wang Jing, Zhang Mei etal. Luminescence Properties of Sm^{3+} doped $Bi_2ZnB_2O_7$ [J].Journal of rare earths, 2006 (24):392-395.

[8] 张国春，傅佩珍，王国富，郭范，官向国. $Na_3La_2(BO_3)_3$:Sm^{3+}的合成及其光谱特性[J].发光学报，2001,22(3):237-242.

[9] 关丽，苗英会，金利涛等. BaAl2Si2O8：Eu3+荧光粉的制备及发光性能[J].硅酸盐学报,2011,39 (5): 779-782.

[10] 杨志平，韩月，宋延春等. 红色荧光粉 $Ba_{2-x}B_2O_5$：xSm^{3+} 的制备及发光性能[J].硅酸盐学报,2012，40(3):469-472.

[11] 樊国栋，肖国平。SrAl2O4：Eu2+，Dy3+，Pr3+纳米长余辉发光材料的制备与表征[J].硅酸盐学报,2011，39(2):199-203.

[12] 刘晓旸，苏文辉. 高压对以沸石分子筛为基质的 Eu（III）稀土发光材料荧光光谱影响的研究[J].高压物理学报，1992,6(4):285-290.

[13] J.QIU, K.HIRAO. γ-ray induced reduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} in sodium aluminoborate glasses[J].Journal of materials science letters,2001,20:691-693.

[14] 盛于邦，邢瑞先，栾怀训等，伽马辐照对掺镱硅酸盐玻璃光学性能的影响[J].无机材料学报，2012，27(8):860-864.

[15] Abu Zayed Mohammad Saliqur Rahman etal. Irradiation-induced valence conversion of samarium ions in Na_2SO_4[J].Applied Physics A,2012,111:587-591.

[16] Liqiong An, Jian Zhang, Min Liu, Shi Chen, Shiwei Wang. Preparation and photoluminescence of Sm^{3+} and Eu^{3+} doped Lu_2O_3 phosphor[J],Optical Materials, 2008 (30):957-960.

[17] E. De la Rosa, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, R.A. Rodr guez. Visible light emission under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO_2 nanophosphor[J],Optical Materials, 2005 (27):1320-1325.

[18] Yonghui Zhou, Jun Lin, Min Yu etal. Synthesis-dependent luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}$:Re^{3+} (Re=Ce, Sm, Tb) phosphors [J],Materials Letters,2002(56):628-636.

[19] XIN-YOU ZHANG, HONG-JUN DONG, ZE-MIN MEI. Structure and luminescence properties of Sm^{3+} doped in $CaAl_2O_4$ phosphor[J], Optoelectronics and advanced materials-rapid communications, 2010, 4(1):28-32.

[20] 魏新姣，杨中民，刘粤惠，陈东丹. 钐离子掺杂硼硅酸盐玻璃的耐酸性及发光性质[J],硅酸盐学报,2007,35(10): 1406-1409.

[21] 黄立辉，林海，刘行仁，林久令. Sm^{3+}掺杂的镉铝硅酸盐玻璃的光谱特性[J],红外与毫

米波学报，2001,20(1): 44-46.

[22] Jin-jun Cai,Huan-huan Pan,Yi Wang. Synthesis and luminescence properties of Ca_2SiO_4-based red phosphors with Sm^{3+} doping for white LEDs [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2012, 19(7):663-666.

[23] Zhenghua Ju, Ruiping Wei, Jiangrong Zheng etal. Synthesis and phosphorescence mechanism of a reddish orange emissive long afterglow phosphor Sm^{3+}-doped Ca_2SnO_4 [J]. Applied Physics Letters,2011,98,121906.

[24] Abu Zayed Mohammad Saliqur Rahman，Xingzhong Cao, Long Wei etal. Luminescence properties of samarium-doped SiO_2–Na_2SO_4 composite[J]. Materials Letters, 2013, 99:142-145.

[25] Jing Zhang，Abu Zayed Mohammad Saliqur Rahman，Yuxiao Li etal. Synthesis and luminescence properties of Sm-doped LDPE–Na_2SO_4 composite material [J]. 2013, 36: 471-475.